

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62241932 A**

(43) Date of publication of application: 22 . 10 . 87

(51) Int. Cl.

**C08J 9/00**  
**A01N 59/16**

(21) Application number: 61084043

(22) Date of filing: 14 . 04 . 86

(71) Applicant: **SHINAGAWA NENRYO**  
**KK KANEBO LTD MARIUSAN**  
**SEISHI KK HAGIWARA GIKEN:KK**

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI**  
**ANDO SATOSHI**

(54) **POLYMER FOAM HAVING ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL FUNCTION AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled nontoxic, thermally stable foam which can show both antibacterial and antifungal effects for a prolonged period of time even when used in a small amount, by heat-treating a mixture of a specified activated fine zeolite powder with a polymer and foaming this mixture.

**CONSTITUTION:** A porous natural or synthetic zeolite having an ion exchange capacity \*11meq/g (dry basis)

and a large specific surface area is allowed to carry 0.005wt% (dry basis) at least one bactericidal metal selected from among silver, copper, zinc and tin and is activated by heating so as to adjust the water content to 5wt% and the average particle diameter to 15 $\mu$  or below. In this way, activated fine zeolite powder (B) is obtained. A mixture obtained by mixing a polymer (A) such as PE, PS, PVC, polyurethane resin, nylon or rubber with 0.03% above component B is heat-treated to form a uniform mixture, and this mixture is mechanically foamed by using an inert gas such as CO<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japlo

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-241932

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月22日

C 08 J 9/00  
A 01 N 59/16

8517-4F  
Z-7144-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-84043

⑰ 出 願 昭61(1986)4月14日

⑱ 発 明 者	萩 原 善 次	草津市橋岡町3番地の2
⑲ 発 明 者	安 藤 聡	大阪市城東区鶴野西5の1の2の604
⑳ 出 願 人	品川燃料株式会社	東京都港区海岸1丁目4番22号
㉑ 出 願 人	鐘 紡 株 式 会 社	東京都墨田区墨田5丁目17番4号
㉒ 出 願 人	丸三製紙株式会社	東京都足立区柳原1丁目21番27号
㉓ 出 願 人	株式会社 萩原技研	草津市橋岡町3番地の2
㉔ 代 理 人	弁護士 松井 光夫	

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌ならびに防カビ機能を有する  
高分子発泡体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体。
- 2) 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトの含有量が少なくとも0.03重量%(無水基準)である特許請求の範囲第1項記載の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体。
- 3) 殺菌作用を有する金属として銀、銅、亜鉛及び錫より成る群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持しているゼオライトを含有してなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体。
- 4) ゼオライト中における殺菌作用を有する金

属の総量が0.005重量%(無水基準)から飽和量の範囲にある特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか一つに記載の高分子発泡体。

- 5) ゼオライトが1 meq/g(無水基準)以上のイオン交換容量を持つ天然または合成ゼオライトである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一つに記載の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体。

- 6) ゼオライトが平均粒子径15μm以下のゼオライトの活性化粉末である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体。

- 7) 高分子体がポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン、ポリビニルアルコール、ビスコースまたはゴムである特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか一つに記載の高分子発

泡体。

- 8) イオン交換容量が1 meq/g(無水基準)以上のゼオライトに殺菌性を有する金属を保持させてからこれを加熱活性化して含有水分を5重量%以下とし、かつその平均粒子径を15 $\mu$ m以下に調整して得たゼオライト活性化微粉末と高分子体とを、上記ゼオライトの含有量が混合物中少なくとも0.03重量%(無水基準)になるような量比で混合し、次いで得られた混合物を加熱処理して均一な混合物とした後、これを発泡せしめることを含む、抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体を製造する方法。
- 9) 高分子体がポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン、ポリビニルアルコール、ビスコースまたはゴムである特許請求の範囲第8項記載の方法。

プラスチックの成形加工の段階では滑剤、酸化防止剤、展延剤、離型剤等の助剤や添加剤等が必要に応じて使用される。上記にもとづいて、多くのプラスチック成形体はその形状を問わず微生物による攻撃を受けて劣化しやすい状態にある。本発明者は市販のウレタンフォームやポリ塩化ビニル、ポリエチレンその他の発泡体について、ASTM G-21の方法により、これらのカビ抵抗性試験やその他の抗菌力試験を実施したところ、いずれの市販の発泡体もカビや一般細菌に対する抵抗性が極めて少ないことを見出した。これがため、高分子発泡体に対してカビ類の発育を極力防止すると共に一般細菌に対する抗菌力を付与すべく高分子発泡体に適した抗菌剤について鋭意検討を加えた。その結果無機系の抗菌性ゼオライトを含有してなる高分子発泡体は公知の有機系の抗菌剤を含むそれに比較して、多くの特徴があり、防カビ性能も後者に比べてより優れていることを見出した。さらに上記の抗菌性ゼオライトを含有してなる高分子発泡体は真菌(カビ類)のみならず、一般の細菌

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは本発明は殺菌作用を有する金属を保持したゼオライト即ち無機系の抗菌性ゼオライトを含有してなることを特徴とする抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体及びその製造方法に関するものである。

#### [従来の技術及びその問題点]

一般に高分子体(プラスチック類)は真菌(カビ)や細菌のような微生物に対して高い抵抗性を有する材料と信じられてきたが、これは今や伝説に過ぎない。現在までに各種のプラスチック類の微生物による被害の実例が各方面から数多く報告されている。これがため特定のプラスチックの用途ではこれの防カビ処理が仕様に入っている現状である。プラスチックには可塑剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、改質材、配合材等が添加されている。またプ

についても抗菌力が市販の有機系抗菌剤より大きく、かつ長時間にわたり、抗菌効果が安定に持続されることを見出して本発明に到達した。

#### [発明の構成]

本発明は、殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体とその製造方法よりなっている。本発明で高分子発泡体として使用される好適な高分子体は、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリ塩化ビニル(PCV)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂(PUR)、ユリア樹脂(UF)、エポキシ樹脂(EP)、フェノール樹脂(PF)、ナイロン、ポリビニルアルコール、ビスコースまたはゴムである。これらの発泡用素材中には可塑剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、改質材等が添加されていても勿論使用上に差し支えない。上記の各種の素材特性を

考慮して、発泡条件を選択して、殺菌作用を有する金属を保持したゼオライト（以下、抗菌性ゼオライトということがある）と高分子体の混合物の発泡を実施すれば本発明の抗菌機能を有する発泡体が得られる。本発明の高分子発泡体中に占める抗菌性ゼオライトの含有量は少なくとも 0.03 重量%（無水基準）であることが、好ましい抗菌ならびに防カビ効果を発揮する上に望ましいことである。具体的に本発明の発泡体中に占める抗菌性ゼオライトの含有量は発泡体の種類により支配されるが、通常 0.01 ～ 10 重量%が望ましい範囲であり、最も好ましい範囲は 0.03 ～ 7 重量%である。即ち後者の上限値より小さい範囲内の抗菌性ゼオライトの含有量では、その発泡体内への分散が良好に行われた場合に、多孔質発泡体自身の物性、強度等に悪影響を与えて劣化をきたすこともなく、且つその抗菌・防カビ機能も十分に持続される。本発明で抗菌性金属の保持母体に適したゼオライトとしてはそのイオン交換容量が 1 meq/g（無水基準）以上で且つ比表面積の大きい多孔質

なものが好ましく、例えば合成品としては A 型、X 型、または Y 型ゼオライト、合成モルデナイト等が使用好適なゼオライトとして例示され、一方、天然品としてはモルデナイト、クリノプチロライト、チャバサイト等が好適なゼオライトとして例示される。前記のゼオライトは高分子発泡体に含有されるので、出来るだけその粒子径の小さな粉状品が適しており、本発明では平均粒子径（Dav）15  $\mu$ m 以下の活性化ゼオライト粉末が発泡体への均一分散に好適である。上記の粉末は出来るだけ 2 次凝集の少ないものがより好ましい。次に本発明で使用する前述のゼオライトの陽イオン交換容量は大きいものが望まれるが少なくとも上記の値が 1 meq/g（無水基準）以上であってイオン交換速度の大きいものが望まれる。かかる特性を有するゼオライトを使用することにより抗菌性金属イオンの単独または複数以上の保持量をイオン交換法により任意に調節して、所定の性能を有する抗菌ゼオライトを調製することが容易に可能である。

本発明に於て殺菌作用を有する金属たとえば銀（1価）、銅（1または2価）、亜鉛（2価）、錫（2または4価）の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持しているゼオライトが前述の各種の多孔性発泡体に均一な分散状態で含有されており、これがために抗菌ならびに防カビ機能が、成形体全般にわたって強力に発揮される。本発明で使用するゼオライト中において殺菌作用を有する金属の総量即ち抗菌性ゼオライト中の抗菌金属の総量は、一般的に言って、0.005重量%（無水基準）から飽和量（飽和量とは使用するゼオライトのイオン交換容量の飽和値）の範囲のものが望ましい。上記範囲の抗菌性ゼオライトを含む本発明の各種の発泡体は、後述の実施例にも記載されている如く、一般細菌や真菌（カビ類）に対して十分な抗菌効果を発揮することが、抗菌力の評価試験により確認された。さらに本発明の多孔質発泡体よりの抗菌金属イオンの溶出や離脱は実施例に見られるように、極めて最少であり、また発泡体自身の毒性もなく、後

述のような各種の用途が広汎の分野に亘って期待される。

本発明の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体の製造方法の要旨は下記の如くである。陽イオン交換量が 1 meq/g（無水基準）以上の多孔質ゼオライトに殺菌作用を有する金属として銀（1価）、銅（1または2価）、亜鉛（2価）、錫（2または4価）の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持させてから、これを加熱活性化してその水分を5重量%以下とし、かつそのDav（平均粒子径）を15  $\mu$ m 以下に調製して得たゼオライト活性化微粉末と高分子体を、抗菌性ゼオライトの含有量が混合物中少なくとも 0.03 重量%（無水基準）になるような量比で混合し、次いで得られた混合物を加熱処理して均一な混合物とした後、これを発泡せしめることを含む抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体を製造する方法を本発明は提供するのである。ここで、抗菌性ゼオライト微粉末と少量の高分子体を加熱下に混合して、予めゼオラ

イト／高分子体のマスターバッチを作り、次にこれを残りの高分子体と混合加熱する二段階法を行うことも、本発明の一態様として可能である。本発明の成形体の製造に際して使用する抗菌性ゼオライトは、予め加熱活性化して含水率を5重量%以下にすることが好ましい。含水率が上記の値より多い場合は昇温にともない多量の水分にもとづく気泡の発生等により発泡体に亀裂や割れ、穴、変色等が生じたりして欠陥品が作られるのでこれを防止するために含水率を5重量%以下にすることが好ましいことである。加熱は電気炉を使用して、使用する抗菌性ゼオライトの種類により異なるが、通常の場合250℃～500℃(空気雰囲気)の加熱または減圧加熱(150℃～350℃)を実施することにより、容易に水分を上記の値以下に低下させることが可能である。加熱活性化された抗菌ゼオライト粉末は発泡用素材と混合される前に予めそのDavが15μm以下になるように調製され発泡体中の2次凝集を極力防止して分散を良好ならしめる必要がある。これは調製された抗菌性ゼ

オライトを溶解するか、または粉砕することにより容易に達成される。かかる調製された抗菌性ゼオライトまたは前記の如く調整されたゼオライトの活性化微粉末、少なくとも0.03重量%(無水基準)を予め高分子素材と加熱下に混和して得られた抗菌ゼオライト-高分子含有体は、粉末、粒子、シート、ビーズ、またはペレット等の形状の各種の発泡用素材と加熱下で処理されて均質化され、各種の形状に発泡される。上記の発泡用の高分子素材中には、既述のように助剤、添加材、改質剤、着色剤等が含まれていても勿論差し支えない。

本発明の抗菌機能を有する発泡体を調製するに際して、炭酸ガス等の不活性気体を用いて発泡させる機械的発泡法、熱分解や化学反応によりガスを発生させる有機または無機系の発泡剤又はブタン、ペンタン、フロンガス等の使用にもとづく常圧、プレス、押出および射出法による発泡方法、溶剤気酸法による発泡法、高分子体の重合や縮合過程で発生する気体を利用して発泡させる方法、

焼結発泡法等が使用可能である。これらの発泡方法は使用する発泡用の高分子体の物性その他を考慮して選択すればよい。

上述した如き高分子体と抗菌性ゼオライトを使用して、本発明の方法により、抗菌ならびに防カビ機能を有する各種の多孔質高分子発泡体が得られる。例えば抗菌機能を有するウレタンフォーム、PP、PE、PS、ABS、PVC、EP、FVA等の各種フォームが容易に得られるので、抗菌を必要とする化粧用小物、食品、建築材料、工業用材料等の分野で本発明の抗菌機能を有する高分子発泡体の広汎な用途が期待される。例えば抗菌機能を有するクッション材、吸音剤、保温剤、魚類の収納容器や各種のパッキング材などが例示される。

本発明の抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体の主な特徴や利点を要約すれば下記の如くである。

- (a) 無機系の抗菌性ゼオライト含有成形体であるのでこれの変質や性能低下が全く起らない。

- (b) 抗菌性ゼオライトの発泡体よりの溶出や揮発にもとづく損失は無視しうる程小さい。  
 (c) 本発明の高分子発泡体は一般細菌やカビ類に対して優れた抗菌効果を発揮し、しかも抗菌効果が長期間に亘って持続される利点。  
 (d) 本発明の抗菌発泡体の毒性は極めて少なく殆んど無害である。  
 (e) 高分子発泡体自身への抗菌力の付与ばかりでなく、これと接触する雰囲気(気相、液相)の抗菌や殺菌にも効果がある。  
 (f) 所定の抗菌効果をあげるために高分子発泡体中の抗菌ゼオライトの使用量は少量で済む。  
 (g) 本ゼオライト系抗菌剤は熱的に安定であり、加熱下にこれを高分子発泡体へ分散させても本発明の使用範囲の量では発泡体の劣化や抗菌力の低下を全く起さない。  
 (h) 本発明の抗菌発泡体の抗菌力の経時変化は僅少である。

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明は本実施例に限定されるものでは

ない。本発明の実施例に示されたカビ抵抗性評価試験はASTM G-21の試験法に準拠して行われた。培地の組成としては $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.7g)、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.7g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.7g)、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1.0g)、 $\text{NaCl}$  (0.005g)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.002g)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.002g)、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.001g)、寒天 (15g)、および純水 1000mlよりなる培地を使用した。試験菌としては *Aspergillus niger* (ATCC 9642)、*Penicillium funiculosum* (ATCC 9644)、*Chaetomium globosum* (ATCC 6205)、*Trichoderma*, T-1 (ATCC 9645)、および *Aureobasidium pullulans* (ATCC 9348) の5種を用い、これらの菌を混合接種した。培養は相対湿度 (R.H.) 85~95%で30日間実施して試験結果の評価を下記の5段階に別けて行った。

#### iii) 菌液の調製

黄色ブドウ球菌は普通アイオン培地で35℃、1夜前培養後、滅菌生理食塩水で適宜希釈し、これを接種菌液とした。

#### iv) 試験操作

(a) 黒麹カビ：試験片に孢子懸濁液を表面が十分に濡れるまでスプレーした。スプレー直後の試験片、および密封して30℃48時間保存後の試験片を20mlのTween 80加滅菌生理食塩水で抽出し、この抽出液中のカビ数をサブロー寒天培地を用いて25℃、7日間培養後測定し、試験片1枚当りのカビ数を算出した。

(b) 黄色ブドウ球菌：試験片を滅菌生理食塩水40mlのに入った三角フラスコに入れ、これに接種菌液を1ml当たり $10^4$ になるように加えた。この三角フラスコを30℃で揺とうして、接種直後および48時間後の生菌数をSCDLP寒天培地を用いて35℃、2日間培養後、測定した。

評 価	備 考
0	菌の発育が全くない
1	わずかな発育 (10%以下)
2	少 し 発 育 (10~30%)
3	中間的な発育 (30~60%)
4	はげしく発育 (60~100%)

さらに抗菌力の評価に関連して、細菌ならびに真菌の死滅率の測定が本発明の発泡体を用いて実施されたがこれは下記の方法によった。

#### i) 使用菌株

*Aspergillus niger* IFO 4407 (黒麹カビ)

*Staphylococcus aureus* IFO 12732

(黄色ブドウ球菌)

#### ii) 孢子懸濁液の調製

黒麹カビは前培養培地に十分孢子を形成させた後、孢子を0.005%ジオクチルスルホンこはく酸ナトリウム溶液に懸濁し、滅菌生理食塩水で約 $10^5$ /mlになるように希釈し、これを孢子懸濁液とした。

#### 実施例 1

実施例1は本発明の抗菌ならびに防カビ機能を有する発泡ポリエチレン (PE) の作成及びこの抗菌力に関する。抗菌性ゼオライトの活性炭粉末 (Dav-2.7 $\mu\text{m}$ ; 320℃加熱活性化; Na Ag Cu Z型 (Z-A型ゼオライト母体、Ag = 4.90%; Cu = 7.85%; H<sub>2</sub>O = 3.19%)) とLDPE (宇都興産の商品名J3519、MI = 35、密度 = 0.919) を230℃以下で加熱混合してマスターバッチNa Ag Cu Z-LDPE成形体 (ペレット) を作った。上記のマスターバッチとLDPEの一定量を配合して押出発泡機内に入れ温度を210℃付近にて溶融混合し、その中に発泡用ガスとしてブタンを入れながらノズルより押し出し第1図に示したようなNa Ag Cu Z約1%を含有するLDPE網状の発泡体を作成した。この網状発泡体を切断して約80×50mmの試験片とし、既述の方法によって、抗菌力の評価試験を実施した。第1表は前記形状のPEN-4試験片 (Na Ag Cu Z型抗菌剤含有体) :

Ag = 0.0435 % ; Cu = 0.104%) の、典型的な細菌としての *Staphylococcus aureus* に対する抗菌効果を試験した結果を示したものである。検液中の細菌数は、PEN-4 に於ては、48時間経過時点で4個/皿のみでほぼ0に到達しており、一方、PEN-4と同じ形状のPEN-BL(空試験; PEネット約80×50mm; 抗菌性ゼオライト無添加)では菌数の減少は僅少で48時間の経過時点では  $3.8 \times 10^3$  個であった。両試験の比較より本発明の抗菌ネットの細菌に対する優れた効果は明白である。

第1表 検液1皿中の *Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌) の数

試験片の番号	保存時間(30℃)	
	0時間	48時間
PEN-4*	$3.6 \times 10^4$	4
PEN-BL	$4.2 \times 10^4$	$3.8 \times 10^3$

\* Ag = 0.0435 % ; Cu = 0.104 % ;  
抗菌ゼオライト: Na Ag Cu Z型

第2表 発泡ポリエチレンネットよりの抗菌性金属の溶出

試験片: 50×125mm PEネット  
(Ag = 0.0435 % ; Cu = 0.104%)

試験片 の番号	抗菌性金属 (ppb)	経過時間(時間)			
		10	100	500	1000
PEN-1	銅	2.8	3.1	4.0	9.5
	銀	0.5	0.7	1.3	3.2

水溶液相のpH約7.0; 抗菌性ゼオライト:  
Na Ag Cu Z型

#### 実施例2

実施例2は本発明の抗菌ならびに防カビ機能を行う高分子発泡体例として発泡ウレタンについて述べたものである。本例ではウレタン(PUR)としてはエーテル型およびエステル型の両方を使用してNa Ag Zn Z型の抗菌性ゼオライト0.1~5%含有の発泡体を作った。抗菌性ゼオライトとしてはNa Ag Zn Z型の活性化粉末(330℃加熱活性化: Day = 2.1μm; H<sub>2</sub>O = 2.6%)を

次に第2表は、実施例1で得られたPEネットにおける抗菌性金属の溶出量の経時変化を示したものである。溶出試験に際しては、実施例1で得られたネットを切断してほぼ50×125mmの大きさに試験片を調製した(試験片の重量約0.5g)。上記試験片に、水道水(Ca<sup>2+</sup> = 3.1ppm; Mg = 3.6ppm; Cl = 4ppm; pH = 7.03)を試験片(PEN-1)1g/ℓ(水道水)になるように加えた。次に前記の混合液を時々攪拌し1000時間に亘って水相への溶出金属の経時変化を測定して第2表記載の結果を得た。表示した如く抗菌性金属である銅および銀の溶出量は0~1000時間の経過では何れも10ppb以下の微量である。かかる溶出量は全く無害であり、好ましい値である。

使用して、これとPUR素材の混合物を発泡させてPURのエーテル型およびエステル型の発泡体を作った。

得たPUR発泡体(フォーム)を50×50mmの形状に切断し、既述のASTM G-21の試験法に従って、5種のカビの混合接種を行ってカビ抵抗性試験を実施した。結果は第3表に記載されている。PURフォーム(エーテル型)の試験片U-28, 29及び30(Ag = 0.011~0.118%; Zn = 0.0062~0.065%)に於てはカビの発育は全く認められず評価は0の好ましい値が得られた。U-BL-1およびU-BL-2は何れも比較例である(空試験)。前者は形状50×50mmのPURプレート(エーテル型)であり、後者は50×50mm形状のPUR発泡体(フォーム)であって、何れの試験片にも抗菌性ゼオライトは添加されていない。これらのカビ抵抗性評価はそれぞれ3および2であり、かなりのカビが発育することが確認された。本発明に従うPURフォーム(エステル型)のカビ抵抗性試験では、U-35及び36(Ag =

特開昭62-241932(7)

0.011~0.024%; Zn = 0.078~0.130%)の試験片で見られる如く、評価記号は0であり、カビの発育は全く認められず、一方、U-37の試験片(Ag = 0.002%; Zn = 0.040%)ではカビの発育が僅かに認められた。第3表記載の本発明の抗菌能を有するPUR発泡体(エーテル型およびエステル型)と比較例の比較より、本発明の発泡体はカビ抵抗性が極めて大きいことは明白である。

第3表 ウレタン成形体のカビ抵抗試験  
試験片: プレートおよびフォーム(50×50mm)

試験片の番号	抗菌性ゼオライトの種類	抗菌性金属の含有量	試験片の形状とウレタンの種類	評価
U-28	Na Ag Zn Z型	Ag=0.118% Zn=0.065%	フォーム(エーテル型)	0
U-29	"	Ag=0.022% Zn=0.012%	"	0
U-30	"	Ag=0.011% Zn=0.0062%	"	0
U-8L-1	無添加	-	プレート(エーテル型)	3
U-8L-2	無添加	-	フォーム(エーテル型)	2
U-35	Na Ag Zn Z型	Ag=0.024% Zn=0.130%	フォーム(エステル型)	0
U-36	"	Ag=0.011% Zn=0.078%	"	0
U-37	"	Ag=0.002% Zn=0.040%	"	1

次に一般細菌に対する本発明の発泡体の抗菌力試験の一例を第4表に示した。既述の方法により、一定時間経過時の検液1cc当りのEscherichia coliの数を測定し、これより前記の細菌の死滅率を算出した。試験片U-28およびU-29(PURフォーム; エーテル型)ではEscherichia coliの死滅率は24および48時間経過時点は何れも100%であり、また試験片U-35(PURフォーム; エステル型)でも全く同様な好ましい結果が得られた。さらに試験片U-35を用いて、既述の方法により、一定時間経過時の検液1cc当りのAspergillus nigerの数の測定が行われ、24時間経過時にそれは著しく減少することが確認された。本発明の発泡体はカビ抵抗性が大きいのみならず、一般細菌についても抗菌力が強いことが第3及び4表より明白である。

第4表 死滅率の測定

試料の番号	Escherichia coliに対する死滅率(%)
U-28	100
U-29	100
U-35	100

#### 4. 図面の簡単な説明

図は実施例1で作った本発明のPE発泡体(ネット)の形状を示したものである。

出願人 品川燃料株式会社  
鐘紡株式会社  
丸三製紙株式会社  
株式会社 荻原技研

代理人 松 井 光 夫





特開昭62-241932(8)

手続補正書

昭和61年6月27日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第84043号

2 発明の名称

抗菌ならびに防カビ機能を有する高分子発泡体  
及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 東京都港区海岸1丁目4番22号

名称 品川 耐火 株式会社 (外3名)

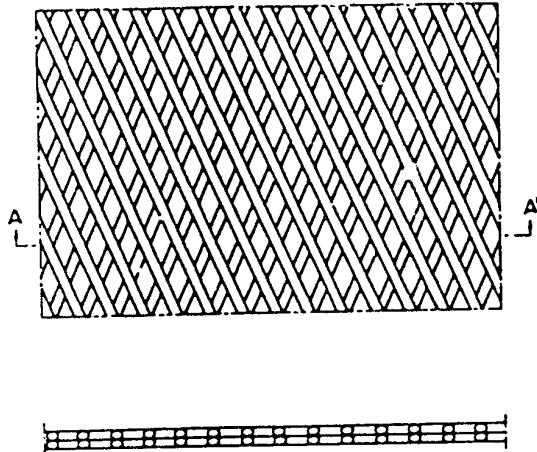
4 代理人

〒105  
住所 東京都港区虎ノ門1-25-11、道義ビル 201号室  
電話 03(504)1978

氏名 (8554) 弁理士 松井 光夫

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容 別紙の通り



- (1) 明細書第5頁第20行目の  
「真鍮(カビ類)」を  
「真鍮(カビ)」に訂正する。
- (2) 同上第6頁第12行目の  
「(PCV)」を  
「(PVC)」に訂正する。
- (3) 同上第9頁第16行目の  
「真鍮(カビ類)」を  
「真鍮(カビ)」に訂正する。
- (4) 同上第19頁第20行目の  
「抗菌ゼオライト」を  
「抗菌性ゼオライト」に訂正する。
- (5) 同上第20頁第6行目の  
「 $M_0$ 」を「 $M_0^{2+}$ 」と訂正する。
- (6) 同上同頁第7行目の  
「C1」を  
「C1<sup>-</sup>」に訂正する。